






Air-drying polyurethane resins, their preparation and use.

Patent number: DE4004651
Publication date: 1991-08-22
Inventor: SCHWAB MICHAEL DR (DE); WALZ GERD DR (DE); MERTEN GERHARD (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- **international:** C08G18/08; C08G18/12; C08G18/28; C08G18/36; C08G18/64; C09D175/04; C08G18/00; C09D175/04; (IPC1-7): C08G18/12; C08G18/82; C08G18/83; C09D5/02; C09D175/04
- **europaean:** C08G18/08B6; C08G18/12; C08G18/28D5K; C08G18/36; C08G18/64C; C09D175/04
Application number: DE19904004651 19900215
Priority number(s): DE19904004651 19900215

Also published as:

 EP0444454 (A2)
 MX173714 (A)
 JP4214784 (A)
 EP0444454 (A3)
 BR9100595 (A)

[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE4004651

Abstract of corresponding document: **EP0444454**

An aqueous coating composition which contains at least one water-dispersible polyurethane resin containing air-drying groups and optionally further binder resins and conventional (paint) additives, characterised in that the polyurethane resin contains units derived from (A) polyisocyanates, (B) polyols containing air-drying groups, optionally (C) polyols containing no air-drying groups, (D) compounds containing at least two groups which are reactive towards isocyanate groups and containing at least one group which is capable of forming anions, (E) monoalcohols containing air-drying groups, and/or (F) compounds which are different from (B), (C), (D) and (E) and contain at least one group which is reactive with NCO groups. This coating composition has excellent pigment compatibility, and the coatings produced therefrom provide good corrosion protection and have good mechanical properties, even without addition of a siccative.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 04 651 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 04 651.6
㉑ Anmeldetag: 15. 2. 90
㉒ Offenlegungstag: 22. 8. 91

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 G 18/12
C 08 G 18/83
C 08 G 18/82
C 09 D 175/04
C 09 D 5/02
// C 08 G 18/36, 18/58,
18/32

DE 40 04 651 A 1

㉗ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉘ Erfinder:
Schwab, Michael, Dr., 6502 Mainz, DE; Walz, Gerd,
Dr.; Merten, Gerhard, 6200 Wiesbaden, DE

㉙ **Lufttrocknende Polyurethanharze, deren Herstellung und Verwendung**

㉚ Wäßrige Überzugsmasse, die mindestens ein wasserdispergierbares, lufttrocknende Gruppen enthaltendes Polyurethanharz sowie gegebenenfalls weitere Bindemittelharze und übliche (Lack-) Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz Bausteine enthält, die sich ableiten von
(A) Polyisocyanaten,
(B) Polyolen, die lufttrocknende Gruppen enthalten, gegebenenfalls
(C) Polyolen, die frei von lufttrocknenden Gruppen sind,
(D) Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen,
(E) Monoalkoholen, die lufttrocknende Gruppen enthalten, und/oder
(F) Verbindungen, die von (B), (C), (D) und (E) verschieden sind und mindestens eine mit NCO-Gruppen reaktive Gruppe enthalten.
Diese Überzugsmassen zeigen ausgezeichnete Pigmentverträglichkeit, und die daraus hergestellten Überzüge weisen guten Korrosionsschutz und gute mechanische Eigenschaften auch ohne Sikkativierung auf.

DE 40 04 651 A 1

DE 40 04 651 A1

Beschreibung

Aus Umweltgründen besteht eine wachsende Notwendigkeit, Beschichtungssysteme auf Wasserbasis einzusetzen. Wäßrige Bindemittel oder Bindemittelkombinationen auf Polymerisatbasis, die physikalisch aufzutrocknen, konnten sich aber bisher wegen der mangelnden Wasserfestigkeit der daraus hergestellten Beschichtungen und des damit verbundenen, mangelhaften Korrosionsschutzes in der Praxis nicht durchsetzen.

Man hat ferner versucht, acrylmodifizierte Alkydharze als Bindemittel für wasserverdünnbare, lufttrocknende Lacke einzusetzen (siehe unter anderem US-Patentschrift 41 33 786 und GB-Patentschrift 11 17 126). Desgleichen ist die Verwendung von wasserverdünnbaren, urethanmodifizierten Alkydharzen bekannt (siehe unter anderem EP-Offenlegungsschriften 17 199 und 18 665 sowie DE-Offenlegungsschriften 17 45 343 und 23 23 546). Beide Bindemittelgruppen haben jedoch, auch in Abmischung mit anderen Harzen, spezifische Nachteile. So zeigen die acrylmodifizierten Alkydharze aufgrund der durch Copolymerisation reduzierten Reaktivität der ungesättigten Fettsäuren nur mangelhaften Korrosionsschutz. Die urethanmodifizierten Alkydharze verursachen demgegenüber Probleme wegen schlechter Pigmentbenetzung und/oder mangelhafter Sikkativverträglichkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und insbesondere ein wasserverdünbares Bindemittel bzw. Beschichtungssystem zu finden, das einerseits die positiven Eigenschaften der fettsäuremodifizierten Polyurethanharze, wie guten Korrosionsschutz und ausgezeichnete mechanische Eigenschaften aufweist, andererseits aber keine Probleme hinsichtlich der Pigmentierung oder Sikkativierung bereitet.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bestimmte wasserdünnbare und lufttrocknende Gruppen enthaltende Polyurethanharze diese Eigenschaften besitzen. Insbesondere sind Abmischungen dieser erfindungsgemäßen Harze mit handelsüblichen wasserunlöslichen, fettsäuremodifizierten Alkydharzen (die selbst nur sikkativiert einsetzbar sind) auch unsikkativiert rasch durchtrocknend und ergeben Lacke mit ausgezeichnetem Korrosionsschutz.

Die Erfindung betrifft demzufolge eine wäßrige Überzugsmasse, die mindestens ein wasserdispergierbares, lufttrocknende Gruppen enthaltendes Polyurethanharz sowie gegebenenfalls weitere Bindemittelharze und übliche (Lack-) Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz Bausteine enthält, die sich ableiten von

- A) Polyisocyanaten,
- B) Polyolen, die lufttrocknende Gruppen enthalten, gegebenenfalls
- C) Polyolen, die frei von lufttrocknenden Gruppen sind,
- D) Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen,
- E) Monoalkohlen, die lufttrocknende Gruppen enthalten, und/oder
- F) Verbindungen, die von (B), (C), (D) und (E) verschieden sind und mindestens eine mit NCO-Gruppen reaktive Gruppe enthalten.

Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmasse sowie deren Verwendung insbesondere zu Grundierungen.

Das erfindungsgemäß verwendete Polyurethanharz besitzt im allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht M_n (aus der Stöchiometrie des Ausgangsmaterials berechnet) von 1600 bis 30 000, vorzugsweise 1600 bis 10 000, eine Säurezahl von 10 bis 80, vorzugsweise 25 bis 60 und eine Hydroxylzahl von 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 5. Der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren liegt zumeist zwischen 25 und 50, vorzugsweise zwischen 30 und 40 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanharz. Es ist zumindest im alkalischen Milieu auch ohne Anwesenheit eines äußeren Dispergators wasserdispergierbar und bei niedrigen Molekulargewichten unter diesen Bedingungen häufig sogar wasserlöslich. Im allgemeinen sind die Molekülketten dieses Polyurethanharzes überwiegend linear aufgebaut, jedoch kann in manchen Fällen ein geringfügiger Verzweigungsgrad von vorzugsweise bis zu 30%, insbesondere bis zu 10% vorhanden sein. Der Gelanteil liegt im allgemeinen bei kleiner als 5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner als 1 Gew.-%.

Bei den Polyisocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten entsprechend (A) handelt es sich um die auf dem Polyurethan- bzw. Lackgebiet bekannten Verbindungen, wie aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Diisocyanate. Diese besitzen vorzugsweise die Formel $Q(NCO)_2$, wobei Q für einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 C-Atomen insbesondere 4 bis 20 C-Atomen steht und vorzugsweise einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecemethylen-diisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4'- oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2), p-Xylylen-diisocyanat a,a'-a'-Tetra-methyl-m- oder p-Xylylen-diisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Neben diesen einfachen Polyisocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Polyisocyanate, die Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acrylierte Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisen. Bezüglich weiterer geeigneter Polyisocyanate sei beispielsweise auf die DE-Offenlegungsschrift 29 28 552 ver-

wiesen.

Der Anteil an Polyisocyanaten (A) in dem Polyurethanharz liegt in der Regel bei ca. 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanharz.

Die lufttrocknende Gruppen enthaltenden Polyole, vorzugsweise Diöle, entsprechend (B) oder die gegebenenfalls vorhandenen Monoalkohole entsprechend (E) stellen bevorzugt Umsetzungsprodukte von Poly(Di)epoxiden bzw. Monoepoxiden mit ungesättigten Fettsäuren dar, welche die lufttrocknenden Gruppen einführen.

Als Polyepoxide, vorzugsweise Diepoxide, und als Monoepoxide kommen insbesondere die auf dem Lackharzgebiet üblichen Vertreter in Betracht.

Eine ausführliche Aufzählung der geeigneten Epoxidverbindungen findet sich beispielsweise in dem Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlin 1958, Kapitel IV, und in Lee Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Chapter 2. Weiterhin sei hier auf die EP-Offenlegungsschriften 272 595 und 286 933 verwiesen.

Es können auch Mischungen von mehreren Epoxidverbindungen verwendet werden.

Das Epoxidäquivalentgewicht dieser Epoxidverbindungen (Poly(Di)- und Monoepoxide) sollte zweckmäßigerweise 180 bis 2000, vorzugsweise 180 bis 500 betragen.

Als Diepoxide werden Polyglycidylester sowie bevorzugt Polyglycidylether von Polyphenolen (Epoxidharze), insbesondere auf Basis von Bisphenol A, eingesetzt. Bevorzugte Vertreter bezüglich der Monoepoxide sind Glycidylether oder Glycidylester mit 4 bis 24 C-Atomen, insbesondere Versäureglycidylester.

Die ungesättigten Fettsäuren zur Einführung der lufttrocknenden Gruppen enthalten im allgemeinen 4 bis 30 vorzugsweise 15 bis 25 C-Atome und weisen anteilig vorzugsweise mindestens zwei Doppelbindungen auf, die isoliert oder vorzugsweise konjugiert sind. Verwiesen sei hierzu auf Wagner/Sarx, Lackkunstharze, 5. Auflage (1971), S. 105 – 110 sowie auf die DE-OS 17 45 343. Beispiele für derartige ungesättigte Fettsäuren sind: Palmitolensäure, Petroselinensäure, Elaidinsäure, Frucasäure, Arachidonsäure, Clupanodonsäure sowie Fettsäuren aus natürlichen Ölen, wie Soja-, Saflor-, Sonnenblumen-, Lupin-, Mais-, Raps-, Sesam-, Baumwollsaat-, Holz-, Ricinus-, Tung-, Perrila-, Lein- und Tallölfettsäure. Weiterhin Fettsäuren, die durch Konjugierung oder Isomerisierung erhalten wurden.

Die Menge an (B) in dem Polyurethanharz beträgt 20 bis 60, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-%, und die von (E) 0 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polyurethanharz.

Die gegebenenfalls zum Aufbau der Polyurethanharze eingesetzten Polyole entsprechend (C) sind vorzugsweise niedermolekular und besitzen im allgemeinen ein Molekulargewicht M_n von etwa 60 bis 400, vorzugsweise 60 bis 200 und Hydroxylzahlen von beispielsweise 200 bis 1500. Sie können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Ihre Menge liegt im allgemeinen bei 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyolkomponenten (B) bis (D). Genannt seien hier beispielsweise die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenwasserstoffatomen je Molekül, z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propanediol, 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butylenglykol, Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Bisphenol A (2,2-Bis(hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan) sowie deren Mischungen, sowie als Triol, Trimethylolpropan.

Für den Baustein (D) geeignete Verbindungen sind beispielsweise in den US-Patentschriften 34 12 054 und 36 40 924 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 26 24 442 und 27 44 544 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird. Insbesondere kommen hierfür solche Polyole, vorzugsweise Diöle, in Frage, die wenigstens eine Carboxyl-Gruppe, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxyl-Gruppen je Molekül enthalten. Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind auch Sulfonsäuregruppen geeignet. Beispiele für derartige Verbindungen sind: Dihydroxycarbonsäuren, wie α,α -Dialkylolalkansäure, insbesondere α,α -Dimethylolalkansäure, wie 2,2-Dimethylollessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure, Dihydroxybernsteinsäure, weiterhin Polyhydroxysäuren, wie Glukonsäure. Besonders bevorzugt ist dabei die 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen (D) sind beispielsweise α,ω -Diaminoverlansäure, 2,2-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5) und dergleichen. Es können auch Gemische dieser Verbindungen (D) zum Einsatz kommen. Die Menge an Baustein (D) in dem Polyurethanharz liegt im allgemeinen bei 2 bis 20, vorzugsweise bei 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanharz.

Zusätzlich zu (E) oder anstelle von (E) kann das erfindungsgemäße Polyurethanharz auch noch Bausteine (F) enthalten, die von den Bausteinen (B), (C), (D) und (E) verschieden sind und mindestens eine mit NCO-Gruppen reaktive Gruppe enthalten.

Hierzu gehören beispielsweise monofunktionelle, mit NCO-Gruppen reaktive Verbindungen (die also als Kettenstopper wirken), wie Monoamine, insbesondere mono-sekundären Amine, oder Monoalkohole. Genannt seien hier beispielsweise: Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin, bzw. geeignet substituierte Derivate davon, Amidoamine aus di-primären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketone von di-primären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin u. dgl.

Weiterhin kommen für (F) Verbindungen in Betracht, die aktiven Wasserstoff mit gegenüber NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten (und in der Regel gleichfalls als Kettenstopper wirken), wie Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen, oder neben einer OH-Gruppe auch COOH-Gruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, wobei die letzteren bevorzugt sind. Beispiele hierfür sind: primäre/sekundäre Amine, wie 3-Amino-1-Methylaminopropan, 3-Amino-1-Ethylaminopropan, 3-Amino-1-Cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-Methylaminobutan; Mono-Hydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäure, Milchsäure oder Apfelsäure, weiterhin Alkanolamine wie N-Aminoethyl ethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin und besonders bevorzugt Diethanolamin.

Schließlich können sich die Bausteine (F) auch von sogenannten Kettenverlängerern ableiten, wenngleich diese Variante weniger bevorzugt ist. Als solche kommen die hierfür bekannten, mit NCO-Gruppen reaktiven und vorzugsweise difunktionellen Verbindungen infrage, die nicht identisch mit (B)/(C) sind und zumeist mittlere Molekulargewichte bis zu 400 aufweisen. Genannt seien hier beispielsweise Wasser, Hydrazin, Poly(Di)amine, wie Ethylendiamin, Diaminopropan, Hexamethyldiamin, die auch Substituenten, wie OH-Gruppen, tragen können. Solche Polyamine sind beispielsweise in der DE-Offenlegungsschrift 36 44 371 beschrieben.

Die Menge an (F) in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 0 und 10, vorzugsweise 0 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanharz.

Die Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharzes erfolgt bevorzugt in der Weise, daß man aus den Polyisocyanaten gemäß (A), den Polyolen gemäß (B) und gegebenenfalls den vorzugsweise niedermolekularen Polyolen gemäß (C) sowie den Verbindungen gemäß (D) zunächst ein Polyurethan-Präpolymere herstellt, das im Mittel mindestens 1,7, vorzugsweise 2 bis 2,5 freie Isocyanatgruppen pro Molekül enthält, dieses Präpolymere dann mit den Verbindungen gemäß (E) und/oder (F) in nicht-wäßrigem System umsetzt und das vollständig ausreagierte Polyurethanharz vorzugsweise anschließend neutralisiert und ins wäßrige System überführt. Gegebenenfalls kann auch die Umsetzung mit (F), falls es sich hierbei um Kettenverlängerer handelt, nach der Überführung ins wäßrige System erfolgen.

Eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die Reaktion als Einstufenprozeß durchzuführen, d. h. die Verbindungen (A) bis (E) und/oder (F) gemeinsam umzusetzen.

Die lufttrocknenden Gruppen enthaltenden Poly(Di)ole gemäß (B) bzw. Monoalkohole gemäß (E) werden durch Umsatz der entsprechenden Poly(Di)-epoxide bzw. Monoepoxide mit den ungesättigten Carbonsäuren erhalten. Diese Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 80 bis 120°C unter Inertgasatmosphäre, vorzugsweise in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Herstellung des Polyurethan-Präpolymeren erfolgt dann durch Umsatz der Polyole (B) und der Polyole (D) sowie gegebenenfalls (C) mit den Isocyanaten (A) nach bekannten Verfahren. Hierbei wird das Polyisocyanat (A) gegenüber den Polyolen (B) bis (D) im Überschuß eingesetzt, so daß ein Produkt mit freien Isocyanatgruppen resultiert. Diese Isocyanatgruppen sind end- und/oder seitenständig, vorzugsweise endständig. Zweckmäßigerweise ist dabei die Menge an Polyisocyanat so groß, das das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen zur Gesamtzahl der OH-Gruppen in den Polyolen (B) bis (D) 1,05 bis 1,4, vorzugsweise 1,1 bis 1,3 beträgt. Die Reaktionstemperaturen liegen dabei normalerweise zwischen 60 und 95°C, vorzugsweise zwischen 60 und 75°C, je nach Reaktivität des eingesetzten Isocyanats. In der Regel erfolgt diese Umsetzung ohne Anwesenheit eines Katalysators, jedoch vorzugsweise in Gegenwart von gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösungsmitteln. Hierfür kommen insbesondere solche Lösungsmittel in Betracht, die mit Wasser verträglich sind, wie die weiter unten genannten Ether, Ketone und Ester sowie N-Methylpyrrolidon. Die Menge dieses Lösungsmittels überschreitet zweckmäßigerweise nicht 20 Gew.-%, und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Polyurethanharz und Lösungsmittel.

Das Präpolymere bzw. dessen Lösung wird dann mit der Verbindung gemäß (E) und/oder (F) umgesetzt, wobei die Temperatur zweckmäßigerweise im gleichen Bereich wie bei der Herstellung des Präpolymeren liegt, bis der NCO-Gehalt in dem Präpolymeren praktisch auf Null abgesunken ist.

Zur Neutralisation des resultierenden, vorzugsweise COOH-Gruppen enthaltenden Produktes sind tertiäre Amine geeignet, z. B. Trialkylamine mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen in jedem Alkylrest. Beispiele hierfür sind Trimethylamin, Triethylamin, Methyldiethylamin und Tripopylamin. Die Alkylreste können beispielsweise auch Hydroxylgruppen tragen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol und Trialkanolaminen. Besonders bevorzugt wird Ammoniak als Neutralisationsmittel verwendet. Das Neutralisationsmittel wird zunächst im Molverhältnis zu den COOH-Gruppen des Präpolymers von ca. 0,3 : 1 bis 1,3 : 1, vorzugsweise von ca. 0,5 : 1 bis 1 : 1 eingesetzt.

Die Neutralisation, die in der Regel zwischen Raumtemperatur und 80°C, vorzugsweise 40 bis 80°C erfolgt, kann in beliebiger Weise durchgeführt werden, z. B. so, daß das wasserhaltige Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zugegeben wird oder umgekehrt. Es ist aber auch möglich, daß man zuerst das Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zufügt und danach erst das Wasser.

Der Gehalt an Polyurethanharz in der wäßrigen Überzugsmasse beträgt im allgemeinen 5 bis 40, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Überzugsmasse.

Neben dem Polyurethanharz kann die wäßrige Überzugsmasse als Bindemittel noch bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanharz, anderer oligomerer oder polymerer, mit dem Polyurethanharz verträglicher Materialien enthalten, wie andere wasserlösliche oder wasserdispergierbare, lufttrocknende Harze oder wasserunlösliche, lufttrocknende Harze, wie Alkydharze. Dadurch kann oftmals eine weitere Verbesserung der lacktechnischen Eigenschaften, wie Härte, Glanz und Korrosionsschutz, erreicht werden.

Im Falle der wasserunlöslichen Harze werden diese bevorzugt vor der Neutralisation in das Polyurethanharz eingebracht.

Dies kann unter Zuhilfenahme von Lösemitteln geschehen, die anschließend wieder destillativ entfernt werden.

Die wäßrige Überzugsmasse gemäß der Erfindung, deren pH-Wert zumeist etwa im Bereich von 6,0 bis 10,0, vorzugsweise 6,8 bis 8,5 liegt, kann noch die üblichen Lackadditive, wie Pigmente und Füllstoffe sowie Lackhilfsmittel, z. B. Antiabsetzmittel, Entschäumungs- und/oder Netzmittel, Verlaufmittel, Reaktiv-Verdünner, Weichmacher, Sikkative (Katalysatoren), Hilfslösemittel, Verdicker u. gl. enthalten. Zumindest ein Teil dieser Additive kann der Überzugsmasse erst unmittelbar vor der Verarbeitung zugegeben werden. Die Auswahl und die Dosierung dieser Stoffe, die den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmischung zugegeben werden können, sind dem Fachmann bekannt.

Als Pigmente sind beispielsweise Eisenoxide, Bleioxide, Bleisilikate, Titandioxid, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zink-

sulfid, Phthalocyaninkomplexe etc. zu nennen, und als Füllstoffe Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, verschiedene Kieselsäuren, Silikate sowie Talkum, inklusive von sog. Mikrotalkum, mit einer Kornfeinheit von maximal 10 µm (vgl. EP-Offenlegungsschrift 249 727). Diese Pigmente und/oder Füllstoffe werden üblicherweise in Mengen von 10 bis 70, vorzugsweise von 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Gesamt-
festkörpergehalt der Überzugsmasse, eingesetzt.

Als Katalysatoren (Sikkative) kommen hier in Frage: Cobalt-, Blei-, Mangan-, Zirkonsalze, insbesondere Oktoate und Naphthenate. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise beschrieben in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1983), Bd. 23, Seite 421 bis 424.

Die Hilfslösemittel, beispielsweise Ether, wie Dimethyl(diethyl)glykol, Dimethyl(diethyl)diglykol, Tetrahydrofuran, Ketone wie Methylalkylketon, Aceton, Cyclohexanon, Ester, wie Butylacetat, Ethylglykolacetat, Methylglykolacetat, Methoxypropylacetat, Alkohole, wie Ethanol, Propanol und Butanol werden, wenn überhaupt, aus Gründen der Umweltfreundlichkeit nur in möglichst geringer Menge verwendet, die im allgemeinen 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Wasser (als dem hauptsächlichsten Verdünnungsmittel), nicht überschreitet. Die Menge an Wasser in der wäßrigen Überzugsmasse liegt zumeist bei 15 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Überzugsmasse.

Die Herstellung der wäßrigen Überzugsmasse erfolgt nach den üblichen Methoden der Lackherstellung, wie beispielsweise aus der weiter unten angegebenen Richtrezeptur ersichtlich.

Der Auftrag der wäßrigen Überzugsmasse, die mit Wasser unendlich verdünnbar ist und deren Gesamtfestkörpergehalt (125°C/2 Std.) im allgemeinen 20 bis 70, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% beträgt, geschieht in bekannter Weise, beispielsweise durch Spritzen nach dem Druckluftverfahren oder mittels luftloser oder elektrostatischer Spritzverfahren. Die Härtung der aufgetragenen Schichten erfolgt im allgemeinen bei Raumtemperatur, wobei bereits nach kurzer Zeit, z. B. nach etwa 30 Minuten eine Staubtrocknung erreicht wird. Gegebenenfalls kann die Härtung auch bei höheren Temperaturen bis zu 120°C, vorzugsweise 50 bis 80°C, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmassen zeigen ausgezeichnete Pigmentverträglichkeit, und die daraus hergestellten Überzüge weisen guten Korrosionsschutz und gute mechanische Eigenschaften auch ohne Sikkativierung auf. Sie eignen sich daher vor allem für Grundierungen insbesondere zum Schutz von metallischen Substraten, können aber auch für andere Arten von Beschichtungen Einsatz finden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

I Herstellung der fettsäuremodifizierten Diole (B)/Allgemeine Vorschrift

Diepoxid und ungesättigte Fettsäure werden im Molverhältnis 1 : 2 vorgelegt und unter N₂-Atmosphäre auf 120°C hochgeheizt. Man rührt so lange bei 110–120°C bis die Säurezahl unter 1 gefallen und der EV-Wert über 40 000 gestiegen ist. Das Rohprodukt kann dann ohne weitere Reinigung verwendet werden.

II Herstellung der fettsäuremodifizierten Monoalkohole (E)/Allgemeine Vorschrift

Das Monoepoxid und die ungesättigte Fettsäure werden im Molverhältnis 1 : 1 vorgelegt und unter N₂-Atmosphäre auf 120°C hochgeheizt.

Man rührt so lange bei 110–120°C bis die Säurezahl unter 1 gefallen und der EV-Wert über 40 000 gestiegen ist. Das Produkt kann dann, so wie es anfällt, weiterverwendet werden.

III Herstellung der Bindemittel

Beispiel 1

189,0 g Umsetzungsprodukt aus Bisphenol-A-Diglycidylether, EV-Wert 183 (®Beckopox EP 140) und Leinölfettsäure, hergestellt nach vorstehender allgemeiner Vorschrift I, wurden mit 40,5 g Dimethylolpropionsäure und 80 g N-Methylpyrrolidon auf 100°C hochgeheizt. Man ließ, nachdem alles gelöst war, auf 70°C abkühlen und dosierte dann 95,7 g Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch) so zu, daß die Temperatur 75°C nicht überstieg. Nach vollständiger Umsetzung der Diolkomponenten wurden 44,2 g Umsetzungsprodukt aus Versäureureglycidylester (®Cardura E10) und Leinölfettsäure, hergestellt nach vorstehender allgemeiner Vorschrift II, zugegeben.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Harz bei 70°C mit einer Lösung von 161 g NH₃ (25-%ig) in 720 g Wasser dispergiert.

Beispiel 2

199,2 g Umsetzungsprodukt aus Beckopox EP 140 und Sojaölfettsäure wurden mit 40,2 g Dimethylolpropionsäure und 100 g N-Methylpyrrolidon auf 110°C erhitzt. Man ließ, nachdem alles gelöst war, auf 70°C abkühlen und dosierte dann 95,7 g Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch) so zu, daß die Temperatur 75°C nicht überstieg. Nach vollständiger Umsetzung der Diolkomponenten wurden 12,9 g Dibutylamin zugegeben. Nach 20 min. Nachrühren wurde das Harz bei 70°C mit einer Lösung von 16,3 g NH₃ (25-%ig) in 900 g Wasser dispergiert.

Beispiel 3

Aus 116,2 g Umsetzungsprodukt aus Beckopox EP 140 und Leinölfettsäure, 35,1 g Dimethylolpropionsäure,

91,4 g Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch) und 128,7 g Umsetzungsprodukt aus Cardura E 10 und Leinölfettsäure wurde in 90 g N-Methylpyrrolidon, wie oben beschrieben, ein Polyurethanharz hergestellt. In dieses Harz wurden dann bei 90 bis 100°C 90,4 g eines wasserunlöslichen, kurzöligen, lufttrocknenden Alkydharzes auf Basis von 01 (Triglycerid), Phthalsäureanhydrid und modifizierenden Harzen, das eine Jodfarbzahl (DIN 6162) von < 25 und eine Säurezahl (DIN 53 402) von < 25 besaß, eingerührt. Nach zweistündigem Nachrühren bei 80°C wurde das Harz mit einer Lösung von 17,8 g NH₃ (25%) in 758 g Wasser dispergiert.

IV Richtrezeptur für Lackzubereitung

Eine 80 g Bindemittel (fest) entsprechende Menge an Dispersion entsprechend den vorstehenden Beispielen wurde jeweils mit 20 g Eisenoxid, 23 g Zinkphosphat, 23 g Talkum, 14 g Calciumcarbonat, 0,6 g Entschäumer, 1,5 g Antiabsetzmittel und so viel an deionisiertem Wasser in einer Perlmühle dispergiert, daß ein 50%iger Lack entstand. Nach Spritzapplikation und 14-tätigem Lufttrocknen wurden die beschichteten Stahlbleche entsprechend geprüft (siehe nachstehende Tabelle 1).

Tabelle 1

	Beispiel 1	2	3
Lagerstabilität (4 Wochen, 50°C)	i. O.	i. O.	i. O.
Staubtrocknung	55'	35'	35'
Pendelhärte nach König (DIN 53 157)			
24 h	82"	65"	37"
7 d	100"	100"	88"
14 d	120"	120"	100"
Salzsprühtest (168; 40 µm Trockenfilm) (DIN 50 021)			
B _m ¹⁾	2,0	2,0	3,0
B _g ¹⁾	1,0	1,0	1,0
R ²⁾	0,5	1,0	1,0
Tropentest (500 h; 40 µm Trockenfilm) (DIN 50 017)			
B _m ¹⁾	0	0	0
B _g ¹⁾	0	0	0
R ²⁾	0,5	0,5	0,5
Gitterschnitt (DIN 53 151)			
auf Fe	0,5	0,5	0,5
auf Al	0,5	3	0,5
auf Zn	2	5	3
Erichsentiefung	8,5	7,5	8,5

B_m = Blasenmenge; B_g = Blasengrad; R = Rostgrad

¹⁾ Bestimmt nach DIN 53 209

²⁾ Bestimmt nach DIN 53 210

Patentansprüche

1. Wäßrige Überzugsmasse, die mindestens ein wasserdispergierbares, lufttrocknende Gruppen enthaltendes Polyurethanharz sowie gegebenenfalls weitere Bindemittelharze und übliche (Lack-)Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz Bausteine enthält, die sich ableiten von

A) Polyisocyanaten,

B) Polyolen, die lufttrocknende Gruppen enthalten, gegebenenfalls

C) Polyolen, die frei von lufttrocknenden Gruppen sind,

D) Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen,

E) Monoalkohlen, die lufttrocknende Gruppen enthalten, und/oder

F) Verbindungen, die von (B), (C), (D) und (E) verschieden sind und mindestens eine mit NCO-Gruppen reaktive Gruppe enthalten.

2. Überzugsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Polyurethanharz in der wäßrigen Überzugsmasse 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Überzugsmasse, beträgt.

3. Überzugsmasse nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz ein mittleres Molekulargewicht M_n von 1600 bis 30 000 aufweist.

4. Überzugsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure-

zahl des Polyurethanharzes bei 10 bis 80 liegt.

5. Überzugsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Bausteine (A) 10 bis 40 Gew.-%, der Bausteine (B) 20 bis 60 Gew.-%, der Bausteine (C) 0 bis 20 Gew.-%, der Bausteine (D) 2 bis 20 Gew.-%, der Bausteine (E) 0 bis 50 Gew.-%, und der Bausteine (F) 0 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Polyurethanharz, beträgt, wobei sich die Angaben auf 100% ergänzen.

5

6. Überzugsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Baustein (B) von Polyepoxiden mit Epoxidäquivalentgewichten von 190 bis 2000 ableitet.

7. Überzugsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen gemäß (D) um Polyole handelt, die wenigstens eine Carboxylgruppe enthalten.

10

8. Überzugsmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß (D) eine α,α -Dimethylolalkansäure ist.

9. Überzugsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen gemäß (F) um Monoamine handelt, vorzugsweise um solche, die noch mindestens eine OH-Gruppe enthalten.

10. Überzugsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Überzugsmasse noch mindestens ein weiteres Bindemittelharz in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethanharz, enthält.

15

11. Überzugsmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem weiteren Bindemittelharz um ein wasserunlösliches, lufttrocknendes Harz, vorzugsweise ein Alkydharz, handelt.

12. Verfahren zur Herstellung der Überzugsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den Polyisocyanaten gemäß (A), den Polyolen gemäß (B) und gegebenenfalls den Polyolen gemäß (C) sowie den Verbindungen gemäß (D) zunächst ein Polyurethan-Präpolymere herstellt, das im Mittel mindestens 1,7, vorzugsweise 2 bis 2,5 freie Isocyanatgruppen pro Molekül enthält, dieses Präpolymere dann mit den Verbindungen gemäß (E) und/oder (F) in nicht-wäßrigem System umsetzt und das vollständig ausreagierte Polyurethanharz vorzugsweise anschließend neutralisiert und dann ins wäßrige System überführt, wobei die gegebenenfalls weiteren Bindemittelharze und die üblichen Additive vor, während oder nach der Herstellung des Polyurethanharzes zugegeben werden.

20

25

13. Verfahren zur Herstellung der Überzugsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen (A), (B), gegebenenfalls (C) sowie (D), (E) und/oder (F) gemeinsam in nicht-wäßrigem System umsetzt und das vollständig ausreagierte Polyurethanharz vorzugsweise anschließend neutralisiert und dann ins wäßrige System überführt, wobei die gegebenenfalls weiteren Bindemittelharze und die üblichen Additive vor, während oder nach der Herstellung des Polyurethanharzes zugegeben werden.

30

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen mit Ammoniak erfolgt.

15. Verwendung der Überzugsmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Grundierungen.

35

16. Substrate, beschichtet mit der Überzugsmasse gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11.

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY

— Leerseite —